

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. August 2001 (23.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/60867 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08B 30/12,
30/18

DZ, EE, GD, GE, HR, HU, JD, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MX,
NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UZ,
VN, YU, ZA.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01609

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Februar 2001 (14.02.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(30) Angaben zur Priorität:
100 07 061.2 16. Februar 2000 (16.02.2000) DE

(71) Anmelder: AVENTIS CROPSCIENCE GMBH
[DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder: KLINGLER, Rudolf; Am Kesselpfuhl 65
a, 13437 Berlin (DE). BUSCH, Karl-Georg; Uhlen-
horststrasse 18, 14532 Kleinmachnow (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CR, CU, CZ, DM,

WO 01/60867 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING THERMOCHEMICALLY MODIFIED STARCH

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG THERMOCHEMISCH MODIFIZIERTER STÄRKE

(57) Abstract: The invention is used in the technical domain involving the physical-chemical modification of starch and relates to a method for producing thermochemically modified starch. The invention additionally relates to thin boiling starches and thermoreversibly formed dextrans obtained by using the inventive method, and to their use, especially as gelatin substances or fat substitutes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der physikalisch-chemischen Stärkemodifikation und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermochemisch modifizierter Stärke, die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhältlichen dünnkochenden Stärken und thermoreversibel gebildeten Dextrinen, sowie deren Verwendung, insbesondere als Gelatine- oder Fettersatzstoff.

Beschreibung**Verfahren zur Herstellung thermochemisch modifizierter Stärke**

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der physikalisch-chemischen Stärkemodifikation und betrifft ein Verfahren zur thermochemischen Modifizierung von Stärke, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen thermochemisch modifizierten Stärken mit dünnkochenden bis thermoreversibel-gelbildenden Eigenschaften, sowie deren Verwendung.

Herkömmliche durch Säuremodifikation erhaltene Stärken, z.B. dünnkochende Stärken, werden in der Regel mittels eines sog. "Slurry"-Verfahrens hergestellt. Hierbei wird die wässrige Suspension einer Stärke in Gegenwart von Mineralsäure (z.B. HCl, H₂SO₄ oder H₃PO₄) unterhalb ihrer Verkleisterungstemperatur mehrere Stunden lang gerührt, danach neutralisiert, gewaschen, entwässert und schließlich getrocknet (Whistler & Pashall: Starch: Chemistry and Technology Vol. II, Academic Press, New York and London, 1969, S. 219).

Eine auf diese Weise modifizierte Stärke zeigt gegenüber der nativen Vergleichsprobe eine reduzierte Dickungsleistung beim Erhitzen und eine verstärkte Gelbildungsneigung nach dem Abkühlen. Das veränderte Eigenschaftsprofil dieser modifizierten Stärke eröffnet zahlreiche technische Anwendungen, u.a. im Lebensmittelbereich.

Der Einsatz von säuremodifizierter Stärke gewinnt in der Lebensmittelindustrie zunehmend an Bedeutung. Die säuremodifizierten Stärken werden vor allem zur Herstellung von Lebensmitteln insbesondere Süßwaren verwendet, z.B. auch als Ersatzstoffe für Gelatine und Gummi arabicum. Es bestehen aber auch Anwendungsmöglichkeiten in technischen Bereichen, so z.B. in der Garnschlichtung bei der Textilherstellung sowie bei der Papierherstellung zur

Verbesserung der Abriebfestigkeit und Bedruckbarkeit.

Neben den bekannten „Slurry“-Verfahren (s.o.) wurde von Klingler et al. ein „Semi-dry“-Verfahren zur Herstellung säuremodifizierter Palerbsenstärke beschrieben (Klingler et al., Starch/Stärke 1997, 49, 391-395), mit dem nicht nur dünnkochende Stärken erhalten werden, sondern das auch zu einem hochwertigen thermoreversiblen gelbildenden Dextrinprodukt führt. Vorteile des beschriebenen Verfahrens gegenüber dem „Slurry“-Verfahren sind z.B. der niedrigere Chemikalienverbrauch, eine kürzere Reaktionsdauer, die Verminderung von Nebenprodukten und Produktverlusten sowie die Vermeidung von Abwässern und deren Entsorgung.

Nachteile des beschriebenen Verfahrens bestehen in der nicht ausreichenden quantitativen Verfügbarkeit von Palerbsenstärke, die sich in dessen Wirtschaftlichkeit widerspiegelt sowie in dem begrenzten Eigenschaftsspektrum der säuremodifizierten Palerbsenstärken.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, hochwertige thermochemisch modifizierte Stärken alternativ bereitzustellen, die die oben genannten Nachteile überwinden und in bezug auf ihre Eigenschaften den unterschiedlichen industriellen Anforderungen gerecht werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass durch das in den Ansprüchen näher bezeichnete erfindungsgemäße thermochemische Verfahren hochwertige dünnkochende Stärken und außerdem reversibel gelbildende Dextrine in ausreichender Quantität wirtschaftlich bereitgestellt werden können und dabei eine breite Eigenschaftsvariabilität der erhältlichen Produkte erzielt werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet dabei alle der oben genannten ökonomischen und ökologischen Vorteile eines „Semi-dry“-Verfahrens. Durch die vorliegende Erfindung wird insofern eine überraschend einfache und wirtschaftliche Alternative zu den bekannten Herstellungsverfahren von

thermochemisch modifizierter Stärke bereitgestellt, die in vielfältiger Weise eingesetzt werden können.

Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäßen thermoreversibel-gelbildenden Dextrine eine granuläre Struktur auf, die im Gegensatz zu den kommerziell erhältlichen reversibel gelbildenden Dextrinen sehr gut dispergierbar sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur thermochemischen Modifizierung von Stärke, mit Ausnahme von Palerbsenstärke, worin

- a) Stärke mit einem Feuchtigkeitsgehalt von höchstens etwa 15-20 %, vorzugsweise kleiner 10 %, in Gegenwart einer Säure mit einer Geschwindigkeit von mindestens 3 K/min, speziell 3-200 K/min, vorzugsweise etwa 4-200 K/min, insbesondere etwa 5-100 K/min, besonders bevorzugt etwa 10-100 K/min auf eine Temperatur von nicht höher als etwa 50-120°C, vorzugsweise von nicht höher als etwa 65-110°C, insbesondere nicht höher als etwa 80-100°C erhitzt wird, und
- b) der pH-Wert anschließend neutralisiert, vorzugsweise auf einen pH-Wert von etwa 5,5-7,5, insbesondere 6,0-6,5 eingestellt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren vor oder während des Neutralisierens die in Verfahrensschritt a) genannte Temperatur für einen Zeitraum von bis zu 1 Stunde, vorzugsweise bis zu 30 Minuten und insbesondere bis zu 20 Minuten beibehalten.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach Erreichen der in Verfahrensschritt a) genannten Temperatur oder nach dem Neutralisieren mit einer Geschwindigkeit von bis zu 10 K/min, vorzugsweise bis zu 5 K/min abgekühlt.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Stärke mit einer Geschwindigkeit von etwa 3-50 K/min, vorzugsweise 4-50 K/min auf eine Temperatur von etwa 60-120°C, vorzugsweise etwa 90-120°C erhitzt und anschließend neutralisiert.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dient insbesondere zur Herstellung von dünnkochender Stärke, worin in dem Verfahrensschritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens auf eine Temperatur erhitzt wird, die zwischen der Verkleisterungstemperatur und 15°C oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Ausgangsstärke liegt.

Noch eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dient speziell zur Herstellung von thermoreversibel gelbildenen Dextrinen, worin in dem Verfahrensschritt a) auf eine Temperatur von größer als etwa 15-50°C, vorzugsweise von größer als etwa 15-30°C, insbesondere von größer als etwa 20-25°C oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Ausgangsstärke erhitzt wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich thermoreversibel gelbildende Dextrine herstellen, indem in Schritt a) eine Säurekonzentration von etwa 40-100 mmol Säure/kg Stärke, vorzugsweise etwa 50-80 mmol Säure/kg Stärke gewählt wird und gegebenenfalls mit einer Geschwindigkeit von etwa 15-100 K/min, vorzugsweise etwa 30-100 K/min erhitzt wird.

Der Begriff „Ausgangsstärke“ bezeichnet hierbei die Stärke, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren der thermochemischen Behandlung unterzogen wird, mit Ausnahme von Palerbsenstärke.

Geeignete Möglichkeiten des Erhitzen bestehen z.B. mittels dem Fachmann bekannten Heizeinrichtungen, wobei insbesondere eine Erhitzung der Stärke auf

Temperaturen von grösser als 120°C zu vermeiden ist. Bewährt haben sich hierfür entsprechend mit einer Rührvorrichtung versehene Mikrowellenöfen, wobei jedoch auch andere, dem Fachmann bekannte Heizeinrichtungen geeignet sind. Alternativ können auch ein oder mehrere der Reaktanden (Ausgangsstärken, Säure bzw. Lauge) in geeigneter Weise erhitzt werden, bevor sie miteinander in Kontakt gebracht werden, so daß gegebenenfalls keine oder nur eine geringe Heizleistung während der Reaktionsdauer erforderlich ist. Das Verfahren kann insbesondere in einem kontinuierlichen Prozess ablaufen, so dass technische Probleme bei dem Erhitzen von relativ grossen Stärkemengen vermieden werden können. Die Möglichkeiten einer hierfür geeigneten kontinuierlichen Verfahrensführung sind dem Fachmann gut bekannt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer weiteren Ausführungsform zur Beschleunigung der Reaktion der Stärkehydrolyse die Erhitzung unter leichter Druckerhöhung durchgeführt werden. Der für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Druckbereich liegt bei maximal bis zu 5 bar (500 kPa).

Optional kann das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Alkohols, vorzugsweise von Methanol, Ethanol, 1-Propanol und/oder 2-Propanol oder in Gegenwart einer geeigneten Mischung aus Wasser und Alkohol durchgeführt werden.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von thermochemisch modifizierter Stärke eingesetzten Ausgangsstärken sind vorzugsweise Stärken aus stärkespeichernden Pflanzen, insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Mais, Weizen, Tapioka, Mungbohne und Kartoffel. Neben den üblicherweise erhältlichen Stärken aus natürlich existierenden Pflanzen sind in jüngerer Zeit zunehmend auch Stärken aus Pflanzen erhältlich, die mittels Mutanten-Selektion oder mittels gentechnologischer Verfahren erzeugt wurden und die beispielsweise in bezug auf ihren quantitativen oder qualitativen Stärkegehalt verändert werden konnten (gentechnologisch modifizierte Stärken). Insbesondere

stehen aufgrund dieser Verfahren Stärken aus Mais, Kartoffel und Weizen zur Verfügung, die beispielsweise bezüglich ihres Amylosegehalts erhöht sind und/oder bezüglich ihres Phosphorylierungsgrades deutlich veränderte Eigenschaften aufweisen. Solche Stärken sind ausdrücklich als Ausgangsstärken in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet.

Beispielsweise sind gentechnologisch modifizierte Stärken aus der nachfolgend genannten Patentliteratur bekannt, wobei die genannten Schriften eine willkürliche Aufzählung und keine bevorzugte oder abschliessende Auswahl darstellen:

WO 90/12876A1, WO 91/19806A1, WO 92/11375A1, WO 92/11376A1, WO 92/11382A1, WO 92/14827A1, WO 94/09144A1, WO 94/11520A1, WO 95/04826A1, WO 95/07355A1, WO 95/26407A1, WO 95/34660A1, WO 95/35026A1, WO 96/15248A1, WO 96/19581A1, WO 96/27674A1, WO 96/34968A1, WO 97/04112A1, WO 97/04113A1, WO 97/11188A1, WO 97/16554A1, WO 97/20040A1, WO 97/22703A1, WO 97/45545A1, WO 98/11181A1, WO 98/15621A1, WO 98/37213A1, WO 98/37214A1, sowie CA 2,061,443, DE 19820607.0, DE 19820608.9, DE 19836097.5, DE 19836098.3, DE 19836099.1, EP-A-0 521 621, EP-A-0 703 314, EP-A-0 737 777, EP-A-0 779 363 oder US 5,300,145.

Besonders überraschend ist, dass mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hervorragende Produkte, d.h. thermochemisch modifizierte Stärken, auch erhalten werden, wenn Ausgangsstärken mit einem Amylosegehalt von kleiner als 30% (w/w) eingesetzt werden. Daneben stellen jedoch auch Stärken mit einem Amylosegehalt von grösser als 40% (w/w) einen weiteren, bevorzugten Auswahlbereich geeigneter Ausgangsstärken dar, die zu qualitativ sehr hochwertigen Produkten führen.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von thermochemisch modifizierter Stärke eingesetzten Säuren sind in der Regel organische oder

anorganische Säuren, vorzugsweise Mineralsäuren wie z.B. HCl, H₂SO₄, HNO₃ oder H₃PO₄. Der Einsatz von Säuren mit einem etwas schwächeren pK_a-Wert von bis zu 2,5 ist jedoch ebenfalls gut geeignet.

Die thermochemische Behandlung der Stärke in dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt in der Regel direkt oder indirekt, so dass eine milde Hydrolyse der glykosidischen Bindungen in den Stärkemolekülen gegeben ist. Am einfachsten wird dies ermöglicht, indem eine verdünnte Lösung der Säure gleichmäßig auf die Stärke gesprüht wird. Gegebenenfalls kann die Säure auch gasförmig mit der Stärke in Kontakt gebracht werden, wichtig ist vor allem, dass eine gleichmäßige und milde Hydrolyse erfolgt und eine zu hohe lokale Säurekonzentration vermieden wird, da dies anderenfalls die Produktqualität beeinträchtigen würde.

Zur Gewährleistung von milden Hydrolysebedingungen sollte die Säure daher im allgemeinen nicht zu hoch konzentriert sein. Die Säure sollte z. B. als verdünnte Lösung in einer Konzentration von etwa 0,05-5 M, vorzugsweise von etwa 0,1-3 M eingesetzt, bzw. mit der Stärke in Kontakt gebracht werden. Die Stärke kann hierbei vorzugsweise mechanisch bewegt (gerührt, gerüttelt, umgewälzt etc.) werden, um lokale Überkonzentrationen der Säure zu vermeiden. Die Säure kann gegebenenfalls warm, heiß, nahe des Siedepunktes oder gegebenenfalls gasförmig mit der Stärke in Kontakt gebracht werden, um das Verfahren und/oder die Produkteigenschaften zu begünstigen, um z.B. die Reaktionszeit zu verkürzen.

Im allgemeinen beträgt das Mengenverhältnis von Säure zu Stärke in dem erfindungsgemäßen Verfahren etwa 1-100 mmol Säure/kg Stärke, vorzugsweise etwa 5-75 mmol/kg, insbesondere etwa 10-60 mmol/kg.

Zum Abschluß der Reaktion, d.h. der Säurehydrolyse, wird in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens mittels einer geeigneten Lauge, gegebenenfalls

unter Kühlung neutralisiert, wobei für Anwendungen im Lebensmittelbereich geeignete basischen Substanzen zu bevorzugen sind. Beispielsweise sind im Lebensmittelbereich neben verdünnten Lösungen von NaOH vor allem Sodalösungen im Bereich von etwa 0,01-5 M vorzugsweise etwa 0,05-2 M gebräuchlich. Während des Neutralisierens oder nach dem Neutralisieren wird die Reaktionsmischung auf eine Temperatur zwischen etwa 0 und 35 °C abgekühlt.

Sofern gewünscht, kann das aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Produkt, d.h. die thermochemisch modifizierte Stärke, nach der Neutralisation getrocknet werden, z.B. durch Strom- oder Fließbettrocknung oder andere, dem Fachmann bekannte, geeignete Trocknungsverfahren.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind auch die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen thermochemisch modifizierten Stärken, insbesondere solche, die eine granuläre Struktur aufweisen, und ganz besonders thermochemisch modifizierte Mais-, Weizen-, Tapioka-, Mungbohnen- und/oder Kartoffelstärken, insbesondere mit granulärer Struktur. Dünnkochende Stärken, Dextrine mit ausgeprägter Gelbildungseigenschaft sowie thermoreversibel gelbildende Dextrine die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich sind, sind insbesondere bevorzugt. In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen thermochemisch modifizierten Stärken eine granuläre Struktur auf.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung von Stärke, mit der Ausnahme von Pasterbsenstärke in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung thermochemisch modifizierter Stärke, insbesondere die Verwendung von Mais-, Weizen-, Tapioka-, Mungbohnen- und/oder Kartoffelstärke, speziell zur Herstellung von Dextrinen mit granulärer Struktur.

Die aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen thermoreversibel gelbildenden Dextrine sind aufgrund ihrer besonderen Eigenschaft des

thermoreversiblen Sol-Gel-Überganges in bestimmten Lebensmitteln oder Lebensmittelzusammensetzungen (Mayonnaisen, Dressings, Eis u.a.) hervorragend z.B. als Fettersatzstoffe geeignet.

Noch ein weiterer Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen thermochemisch modifizierten Stärke zur Herstellung von Lebensmitteln, Lebensmittelzusammensetzungen oder Lebensmittelvorprodukten sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen thermochemisch modifizierten Stärke als Ersatzstoff für Fett (z.B. in Lebensmitteln wie Margarine, Mayonnaise, Dressings, Eis, Erdnußbutter, Kaffeeweißer etc.) oder als Ersatzstoff für Gelatine z.B. im pharmazeutischen Bereich (Gelatinekapseln etc.), oder im Lebensmittelbereich für Fleischwaren (Aspik, Jus etc.), für Süßwaren (Fruchtgummi, Lakritze etc.) oder zum Andicken sowie Binden von Feinkost- und Milcherzeugnissen (Götterspeise, Puddings, Cremes). Die erfindungsgemäßen thermoreversibel gelbildenden Dextrine weisen neben ihren primären Gelbildungseigenschaften eine für diese Zwecke hervorragende Aromabindefähigkeit, Dispergierbarkeit und/oder Säurestabilität auf.

Eine weiterer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen thermoreversibel gelbildenden Dextrine als Fettersatzstoff, vorzugsweise in Lebensmitteln, Lebensmittelzusammensetzungen oder Lebensmittelvorprodukten. Die erfindungsgemäßen thermochemisch modifizierten Stärken auf Basis von Kartoffelstärke verhalten sich ganz besonders geschmacksneutral, so dass deren Einsatz für die oben beschriebenen Anwendungsbereiche in Lebensmitteln besonders bevorzugt ist.

Des weiteren ist daher ein Erfindungsgegenstand ein Lebensmittelvorprodukt, Lebensmittel oder eine Lebensmittelzusammensetzung enthaltend eine erfindungsgemäße thermochemisch modifizierte Stärke, insbesondere ein Fett- oder Gelatineersatzstoff, enthaltend eine erfindungsgemäße thermochemisch

modifizierte Stärke, insbesondere thermochemisch modifizierte Kartoffelstärke.

Sofern nicht anders vermerkt, sind alle %-Angaben in Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Angaben in Gewichts-% (% w/w).

Die nachfolgend in den nachfolgenden Beispielen aufgeführten Stärken oder Stärkeproben, die mit einem Buchstaben gekennzeichnet sind, bedeuten:

A = native Stärke aus Kartoffeln der Sorte Désireé (Wildtyp)

B = Stärke aus gentechnologisch modifizierter Kartoffeln, z.B. erhältlich gemäß Beispiel 10 der WO 97/11188

C = Stärke aus gentechnologisch modifizierten Kartoffeln z.B. erhältlich gemäß Beispiel 7 der WO 97/11188

D = Maisstärke, Fa. Cerestar, Krefeld, Deutschland

E = Weizenstärke, Fa. Crespel & Deiters, Ibenbüren, Deutschland

F = Tapiokastärke, Fa. Thai World Import & Export Co., Ltd

G = Amylomasstärke Hylon V, Fa. Nat. Starch & Chemical GmbH, Neustadt, Deutschland

H = Mungbohnenstärke, Fa. SitThi Nam Co, Ltd. Sathorn Thani, Bangkok, Thailand

K = Kartoffelstärke Emsland Stärke GmbH, Emlichheim, Deutschland

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung illustrieren und stellen keinerlei Beschränkung der Erfindung dar.

Beispiel 1: Herstellung dünnkochender Stärke

Zur Herstellung dünnkochender Stärke wurden etwa 150 g der unterschiedlichen unten näher bezeichneten Stärkeproben unter ständigem Mischen mit 3-9 ml 1 M HCl, d.h. 20-60 mmol / kg Stärke besprüht und in einem Mikrowellenofen bei etwa 250 W Nennleistung unter Rühren innerhalb von etwa 1-2 Minuten auf 60-95 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 2-10 ml einer 1M Sodalösung

neutralisiert und abgekühlt.

Beispiel 2: Viskositimetrische Charakterisierung thermochemisch modifizierter Stärken

Die gemäß Beispiel 1 hergestellten thermochemisch modifizierten Stärken wurden viskosimetrisch mit Hilfe eines Micro-Amylo-Viscographen (Brabender oHG, Duisburg, Deutschland) untersucht. Als Vergleichsprodukt diente ein handelsübliches Produkt, Perfectagel MPT (Ref. No. 34384/02) der Fa. Avebe (Veendam, NL).

Die Brabender-Viskositäten wurden folgendermaßen bestimmt: Es wurden 100g einer 8,5%igen Stärke-Suspension unter ständigem Rühren mit einer Geschwindigkeit von 3K/min auf 90°C (Tabelle 1A) bzw. die angegebene Temperatur erhitzt, danach die Temperatur 15 Minuten lang bei 90°C konstant gehalten, anschließend mit 3 K/min auf 30°C abgekühlt und dabei die Drehmomentsänderung (Meßbereich 250 cmg) gemessen (s. Tabelle 1). Die Angabe der Viskositäten erfolgt in Brabender-Einheiten, abgekürzt [BE].

Tabelle 1A: Viskositätsdaten verschiedener Stärkeproben

	Peakviskosität	Heißkleisterviskosität ¹⁾	Kaltviskosität ²⁾
Perfectagel MPT	130 BE ± 10	20 BE ± 5	100 BE ± 5
Thermochemisch modifizierte Stärke C (32% Amylose)	195 BE ± 10	50 BE ± 5	510 BE ± 10
Stärke K, nativ	2110 BE ± 15	500 BE ± 10	1400 BE ± 10
Thermochemisch modifizierte Stärke K	300 BE ± 10	50 BE ± 5	340 BE ± 10

¹⁾ 15 min bei 90°C; ²⁾ 30°C

Tabelle 1B: Einfluß der Modifizierungstemperatur auf die Viskosität

	Stärke B Nativ [BE]	Erhitzung bei			Stärke K Nativ [BE]	Erhitzung bei		
		61 °C [BE]	71 °C [BE]	80 °C [BE]		62 °C [BE]	69 °C [BE]	73 °C [BE]
Peakviskosität	664	425	332	197	1871	1388	1088	928
Heißkleister-viskosität ¹⁾	478	267	224	125	454	301	259	209
Kaltviskosität ²⁾	1377	751	603	317	1304	841	723	632

¹⁾ 15 min bei 90 °C; ²⁾ 30 °C

Beispiel 3: Herstellung gelbildender Dextrine

Die einzelnen in Tabelle 2 (unten) aufgeführten Stärkeproben wurden auf etwa 8-9% Feuchtigkeitsgehalt getrocknet. 100 g der Stärke wurden jeweils mit 1-3,75 ml einer 2 M HCl-Lösung (20-75 mmol Säure/kg Stärke) besprüht und in einem rotierenden Rundkolben (250 ml) 5-20 Minuten in einem Ölbad von Raumtemperatur (etwa 23 °C) auf eine Temperatur von 90-105 °C erhitzt, danach entweder sofort oder nach der unten genannten Heißhaltezeit mittels 1 M Sodalösung neutralisiert und abgekühlt.

Zur nachfolgenden Charakterisierung der Dextrine wurden 20%ige Aufkochungen bei 90 °C (Haake Rotovisko RV 12, Fa. Haake, Karlsruhe, Deutschland) oder bei 120 °C (Autoklav Typ KL 51, Fa. Wolf) in zylindrische Gefäße aus zwei übereinanderliegenden Ringen (je 20mm hoch, Durchmesser 25mm) gefüllt, einen Tag bei Raumtemperatur (23 ± 2 °C) gelagert und anschließend die Gelfestigkeit gemessen. Die Messung der Gelfestigkeit erfolgte nach etwa 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur mit einem Texture Analyser (TA.XT2 Stable Mikro Systems, Heslemare Surrey GU 27 3AY, Großbritannien) durch einmaliges Komprimieren des Gels mit einer ebenen Kalotte (Durchmesser 24,5 mm). Eine plane Geloberfläche wurde erhalten, indem

das erstarrte Gel zwischen den beiden Ringen durchschnitten wurde. Die Thermoreversibilität der Gelbildung wurde durch Aufschmelzen geprüft sowie das Aussehen (Farbe, Glanz), die Konsistenz (pastenartig) außerdem die Homogenität und der Geschmack beurteilt.

Tabellen 2 A-D zeigen die Dextrin-Eigenschaften bezüglich Gelfestigkeit, Thermoreversibilität der Gelbildung sowie deren optische Erscheinungsform.

Gelfestigkeitswerte in einem Bereich von etwa 5 ± 3 N weisen auf eine im allgemeinen für einen Fettersatzstoff geeignete Gelfestigkeit hin. Gut geeignete Fettersatzstoffe zeichnen sich des weiteren durch eine möglichst weiße Farbe, eine glänzende Oberfläche, eine homogene fettartige Konsistenz sowie eine thermoreversible Gelbildung aus.

Tabelle 2A: 20 mmol HCl / kg Stärke

	T [°C]	95			100			105		
Stärkeprobe	Haltezeit [min]	0	5	10	0	5	10	0	0	0
D	Gelfestigkeit [N]	7,7	5,2	6,5	4,1	6,2	0,8	thermorev thermorev thermorev		
	Optische Eigenschaften	weiß-gelblich	weiß-gelblich	weiß-gelblich	weiß-gelblich	weiß-gelblich	weiß-gelblich	thermorev thermorev thermorev		
E	Gelfestigkeit [N]	n.m.	5,5	4,8	n.m.	0,5	0,4	thermorev thermorev thermorev		
	Optische Eigenschaften	weiß transp.	weiß-tr. matt	weiß-tr. matt	weiß-tr. matt	weiß-tr. glänzend	weiß-tr. glänzend	thermorev thermorev thermorev		
B	Gelfestigkeit [N]				n.m.	n.m.	28,5	28,3		
	Optische Eigenschaften				zu fest	zu fest			grau	

Tabelle 2B: 30 mmol HCl / kg Stärke

	T [°C]	95			100		
D	Haltezeit [min]	0	5	10	0	5	10
	Gelfestigkeit [N]	1,3	1,9	n.m.	0,2	n.m.	n.m.
E	Optische Eigenschaften	thermorev	zu dünn	thermorev	zu dünn	zu dünn	zu dünn
	Gelfestigkeit [N]	1,0	n.m.	n.m.	0,7	0,4	0,4
F	Optische Eigenschaften	thermorev	zu dünn	thermorev	thermorev	thermorev	thermorev
	Gelfestigkeit [N]	weiß-tr. glänzend		weiß- transp.	weiß- transp.	weiß- glänzend	weiß- glänzend
	Optische Eigenschaften			3,9	1,2	n.m.	
				thermorev	thermorev	zu dünn	
				weiß-br. transp.	weiß-br. transp.		

Tabelle 2C: 40 mmol HCl / kg Stärke

Stärkeprobe	T [°C]	95			100			105		
		0	5	10	0	5	10	0	5	10
A	Gelfestigkeit [N]	27	9	5	9,2	n.m.	n.m.			
	Optische Eigenschaften	weiß- glänzend	weiß- glänzend	weiß- glänzend	thermorev	thermorev	thermorev	zu dünn		
B	Gelfestigkeit [N]				1,75	24,2	6,2	1,6	17,4	8,4
	Optische Eigenschaften				thermorev	thermorev	thermorev	thermorev	thermorev	thermorev
D	Gelfestigkeit [N]				0,4	n.m.	n.m.			
	Optische Eigenschaften					zu dünn	zu dünn			
Stärkeprobe	Haltezeit [min]	0	5	10	0	5	10	0	5	10

	T [°C]	95	100	105
G	Gefestigkeit [N]		2,5 thermorev	0,9 zu dünn n.m.
E	Optische Eigenschaften		weiß-gelb glänzend	
E	Gefestigkeit [N]		0,5 thermorev	0,6 zu dünn n.m.
E	Optische Eigenschaften		weiß-tr. glänzend	
H	Gefestigkeit [N]		9,1 thermorev	1,0 zu dünn n.m.
H	Optische Eigenschaften		weiß- grau matt	grau matt

Tabelle 2D: 60 mmol HCl / kg Stärke

	T [°C]	100		
Stärkeprobe	Haltezeit [min]	0	5	10
B	Gelfestigkeit [N]	11,1 thermorev	1,15 thermorev	n.m. zu dünn
	Optische Eigenschaften	leicht transp.	weiß glänzend	

Legende zu den Tabellen 2 A-D:

n.m. = nicht meßbar

thermorev = thermoreversible Gelbildung

transp. = transparent

weiß-tr. = weiß-transp. = weiß-transparent

weiß-br. = weiß-braun

Beispiel 3B: Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit auf die Dextrineigenschaften

Entsprechend den Angaben in Beispiel 3 wurde eine kommerziell erhältliche Kartoffelstärke (Stärkeprobe K) in Gegenwart von 40 mmol HCl / kg Stärke in unterschiedlicher Geschwindigkeit von Raumtemperatur (etwa 23°C) auf T = 95°C (ohne Haltezeit) erhitzt.

Tabelle 2E: Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit auf die Dextrineigenschaften

Erhitzungszeit [min]	Gelfestigkeit [N]	Geleigenschaften
15	8,3 ± 0,5	pastöses Gel, weiß, thermoreversibel
120	39,9 ± 0,1	festes Gel, gräulich, irreversibel
150	32,0 ± 0,5	festes Gel, gräulich, irreversibel
165	5,6 ± 0,1	nicht pastös, gräulich, inhomogen
180	n.m.	kein Gel, flüssig, weiß
360	n.m.	kein Gel, flüssig, transparent

Beispiel 4: Dispergierbarkeit verschiedener Dextrine

Die erfindungsgemäß nach Beispiel 3 (mit 40 mmol HCl bei T = 105 °C, einer Haltezeit von 5 Minuten und einer Heizgeschwindigkeit von 8K/min) hergestellten Dextrine wurden in bezug auf ihre Dispergierbarkeit und Temperaturbeständigkeit untersucht und mit einem kommerziell erhältlichen Handelsprodukt der Firma Avebe (Paselli™-SA 2) verglichen.

Zur Bestimmung der Dispergierbarkeit wurden jeweils 2 g der Stärke-Proben in 100 ml kaltem Wasser (25 °C) eingerührt. Die Dispersion wurde nach 1 min durch ein 100 µm Sieb abgegossen und im Durchgang die Feststoffanteile bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Dispergierbarkeit von Dextrinen

	Paselli™-SA 2	Stärkeprobe B	Stärkeprobe K
Dispergierbarkeit	63 %	98 %	98%

Beispiel 5: Temperaturbeständigkeit der Dextrine

Die nachstehende Tabelle 4 zeigt die Gelfestigkeit der erfindungsgemäß hergestellten Dextrine (gemäß Beispiel 3 mit T = 105 °C, 5 Minuten Haltezeit, Heizgeschwindigkeit von 8K/min) in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt im Vergleich zu einem kommerziell erhältlichen Fettersatzstoff (Paselli™ SA 2 der Fa. Avebe).

Tabelle 4: Temperaturbeständigkeit der Dextrine

Trockensubstanz [%]	Gelfestigkeit [N]					
	Paselli™-SA 2		Stärkeprobe B		Stärkeprobe K	
	90°C	120°C	90°C	120°C	90°C	120°C
20	4,3	1,3	2,7	2,8	2,6	0,6
25	11,3	7,4	7,6	13,4	8,6	1,7
30	17,4	14,1	9,0	26,5	13,4	6,1

Aus der Tabelle 4 geht eine deutlich verbesserte thermische Stabilität der erfindungsgemäßen, auf 120°C erhitzten Dextrine hervor, die aus Stärkeprobe B hergestellt wurden.

Beispiel 6: Säurestabilität der Gelbildungseigenschaften von Dextrinen

Die nachstehende Tabelle 5 zeigt die Gelfestigkeit der erfindungsgemäßen Dextrine (hergestellt gemäß Beispiel 3 mit T = 105°C und 5 Minuten Haltezeit, Heizgeschwindigkeit von 8K/min) in Abhängigkeit des pH-Wertes bei einem Feststoffgehalt von 20% nach dem Erhitzen auf 90°C im Vergleich zu einem kommerziell erhältlichen Fettersatzstoff (Paselli™ SA 2 der Fa. Avebe).

Tabelle 5: pH-Wert-Abhängigkeit der Gelbildung von Dextrinen

PH-Wert	Gelfestigkeit [N]					
	Paselli™-SA 2		Stärkeprobe B		Stärkeprobe K	
2,9	2,3	50%	7,5	82%	3,2	76%
4,0	2,9	63%	9,0	98%	3,3	79%
5,0	3,3	72%	9,1	99%	4,1	98%
6,0	4,6	100%	9,2	100%	4,2	100%

Aus der Tabelle 5 geht eine deutlich verbesserte Säurestabilität der erfindungsgemäßen Dextrine hervor, die aus der Stärkeprobe B hergestellt wurden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur thermochemischen Modifizierung von Stärke, mit Ausnahme von Palerbsenstärke, worin
 - a) Stärke mit einem Feuchtigkeitsgehalt von höchstens etwa 15-20 % in Gegenwart einer Säure mit einer Geschwindigkeit von mindestens 3 K/min auf eine Temperatur von nicht höher als etwa 50-120°C erhitzt wird, und
 - b) anschließend auf einen pH-Wert von etwa 5,5-7,5 eingestellt wird.
2. Verfahren zur thermochemischen Modifizierung von Stärke nach Anspruch 1, worin eine Stärke eingesetzt wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mais-, Weizen-, Tapioka-, Mungbohnen- und Kartoffelstärke.
3. Verfahren zur thermochemischen Modifizierung von Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, worin vor oder während des Neutralisierens die in Anspruch 1 a) genannte Temperatur für einen Zeitraum von etwa 5 Minuten bis 1 Stunde beibehalten und/oder nach Erreichen der in Anspruch 1 a) genannten Temperatur auf etwa 0-35°C abkühlt.
4. Verfahren zur thermochemischen Modifizierung von Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Stärke mit einer Geschwindigkeit von etwa 3-50 K/min auf eine Temperatur von etwa 60-120°C erhitzt und anschliessend neutralisiert wird.
5. Verfahren zur thermochemischen Modifizierung von Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Stärke in Schritt a) auf eine Temperatur zwischen der Verkleisterungstemperatur und 15°C oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Ausgangsstärke erhitzt wird.

22

6. Verfahren zur thermochemischen Modifizierung von Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Stärke in Schritt a) auf eine Temperatur von größer als etwa 15-50°C oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Ausgangsstärke erhitzt wird.
7. Thermochemisch modifizierte Stärke erhältlich nach einem oder mehreren Verfahren der Ansprüche 1 bis 6.
8. Thermochemisch modifizierte Stärke nach Anspruch 7, basierend auf einer oder mehreren Stärken, ausgewählt aus der Gruppe von Mais-, Weizen-, und Kartoffelstärke.
9. Thermochemisch modifizierte Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 8, gekennzeichnet durch eine granuläre Struktur.
10. Verwendung von gentechnologisch modifizierter Stärke in einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von thermochemisch modifizierter Stärke.
11. Verwendung einer thermochemisch modifizierten Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 7-9 zur Herstellung von Lebensmitteln, Lebensmittelzusammensetzungen oder Lebensmittelvorprodukten.
12. Verwendung einer thermochemisch modifizierten Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 7-9 oder erhältlich nach einem oder mehreren Verfahren gemäß Anspruch 1-6 als Fettersatzstoff.
13. Verwendung einer thermochemisch modifizierten Stärke nach einem oder mehreren der Ansprüche 7-9 oder erhältlich nach einem oder mehreren Verfahren gemäß Anspruch 1-6 als Gelatineersatzstoff.

23

14. Lebensmittelvorprodukt, Lebensmittel oder Lebensmittelzusammensetzung enthaltend eine thermochemisch modifizierte Stärke gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7-9.

15. Fettersatzstoff enthaltend eine thermochemisch modifizierte Stärke gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7-9.

16. Gelatineersatzstoff enthaltend eine thermochemisch modifizierte Stärke gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7-9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No

PCT/EP 01/01609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08B30/12 C08B30/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 523 938 A (HERSHENSON HAROLD ET AL) 11 August 1970 (1970-08-11) column 3, line 69 -column 4, line 12 ----	1-6
X	KLINKLER R ET AL.: "Säureabbau von Stärke unter semi-dry Bedingungen" STARCH/STÄRKE, vol. 49, no. 10, 1997, pages 391-395, XP001000513 Weilheim the whole document -----	7-9
X		1-16



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2001

Date of mailing of the international search report

22/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01609

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 3523938 A	11-08-1970	BE	723150 A		01-04-1969

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01609

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08B30/12 C08B30/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfliste (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfliste gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENDE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Beiracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 523 938 A (HERSHENSON HAROLD ET AL) 11. August 1970 (1970-08-11)	1-6
X	Spalte 3, Zeile 69 -Spalte 4, Zeile 12 -----	7-9
X	KLINKLER R ET AL.: "Säureabbau von Stärke unter semi-dry Bedingungen" STARCH/STÄRKE, Bd. 49, Nr. 10, 1997, Seiten 391-395, XP001000513 Weilheim das ganze Dokument -----	1-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belgiert werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kohärenz, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

*'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juni 2001

Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01609

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3523938 A	11-08-1970	BE 723150 A	01-04-1969
		CH 495753 A	15-09-1970
		DE 1813571 A	03-07-1969
		ES 357912 A	01-04-1970
		FR 1589591 A	31-03-1970
		GB 1193926 A	03-06-1970